

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 530 635 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 92114418.4

(51) Int. Cl. 5: **C11D 3/20, C11D 3/386,  
C11D 3/37**

(22) Anmeldetag: 24.08.92

(30) Priorität: 29.08.91 DE 4128767

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
10.03.93 Patentblatt 93/10

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**

(71) Anmelder: **Joh. A. Benckiser GmbH  
Benckiserplatz 1  
W-6700 Ludwigshafen/Rh. 1(DE)**

(72) Erfinder: **Golz, Klaus  
Schwingstrasse 28  
W-6800 Mannheim 24(DE)  
Erfinder: Hertling, Ludwig  
Haydnstrasse 4  
W-6843 Biblis(DE)  
Erfinder: Magg, Harald, Dr.  
Stahlbühlring 53  
W-6802 Ladenburg(DE)  
Erfinder: Wäschbach, Guido, Dr.  
Lüderitzstrasse 35  
W-6800 Mannheim 81(DE)**

(74) Vertreter: **Lederer, Franz, Dr. et al  
Lederer, Keller & Riederer, Patentanwälte,  
Lucile-Grahn-Strasse 22  
W-8000 München 80 (DE)**

(54) **Neutrales maschinelles Geschirrspülmittel.**

(57) Die Erfindung betrifft flüssige oder pulverförmige phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, die ein Buildersystem enthalten, frei sind von NTA und EDTA und in 1,0 %iger wässriger Lösung einen pH-Wert von 5-9 aufweisen. Das Buildersystem kann aus

- a) dem Salz einer Hydroxycarbonsäure, oder
- b) dem Gemisch aus einer Hydroxycarbonsäure und dem Salz einer Hydroxycarbonsäure, oder
- c) dem Gemisch aus einer Hydroxycarbonsäure und dem Salz einer Hydroxycarbonsäure und einem Polymer bestehen.

EP 0 530 635 A2

Die Erfindung betrifft ein neutrales maschinelles Geschirrspülmittel.

Aus der DE-OS 38 33 047 sind saure Geschirreinigungsmittel bekannt, die in 0,5-0,7 %iger wässriger Lösung einen pH-Wert von 2-6, vorzugsweise 3-5 aufweisen. Als Gerüstsubstanzen enthalten diese sauren Geschirreinigungsmittel 5-80 Gew.% an Hydroxypolycarbonsäuren wie beispielsweise Zitronensäure und Natriumcitrat. Sie enthalten ferner 0,5-5 Gew.% wenigstens eines Enzyms aus der Gruppe der Hydrolasen, wie Proteasen und Lipasen, sowie vorzugsweise Amylasen.

Die DE-PS 35 32 586 betrifft phosphatfreie, sauer eingestellte Spülmittel in Pulverform für Geschirrspülmaschinen, die eine polymere organische Carbonsäure, eine schwach sauer reagierende organische Säure, wie beispielsweise Zitronensäure, ein nichtionogenes Tensid, Kieselsäure und Füllstoffe enthalten.

Die DE-AS 1 151 627 offenbart saure Reinigungsmittel, insbesondere für Geschirrspülmaschinen, die schwer lösliche gemischte Ethylenoxyd- und Propylenoxydanlagerungsprodukte an beispielsweise Nonylphenol sowie Zusätze von sauer wirkenden Mitteln wie beispielsweise Zitronensäure enthalten.

Die DE-AS 1 628 632 offenbart ein Verfahren zum maschinellen Spülen von Geschirr, wobei durch entsprechend saure Mittel in der Vorreinigungsflotte ein pH-Wert von 3-6 und in der Klarspülflotte ein pH-Wert von 4-6 eingestellt wird.

In der US-PS 3 553 139 werden Geschirrspülmittel offenbart, die ein Enzym und eine Perverbindung enthalten.

Die GB-PS 1 197 446 offenbart Geschirrspülmittel, wobei die Erfindung darin gesehen wird, daß diesen ein amylolytisches Enzym zugesetzt wird. Diese bekannten Geschirrspülmittel besitzen einen pH-Wert von 7,0-9,0 und weisen einen hohen Phosphatgehalt auf. Insbesondere für maschinelles Geschirrspülen sollen diese Mittel 40-60 % Alkaliphosphat enthalten.

Die GB-PS 1 323 670 offenbart Wasch- und Reinigungsmittel, die phosphatfrei sein sollen und ein bestimmtes oberflächenaktives Mittel enthalten sollen. Der pH-Wert dieser Mittel ist völlig unkritisch und kann im weiten Bereich von 6-10 liegen. Diese bekannten Mittel sind Waschmittel, insbesondere zur Reinigung von Textilien. Trotz des Hinweises, daß die Zusammensetzungen auch als Reinigungsmittel beim Geschirrspülen verwendet werden können, ist es für den Fachmann offensichtlich, daß die offenbarten Zusammensetzungen zum Geschirrspülen wenig geeignet sind und insbesondere zum maschinellen Geschirrspülen völlig ungeeignet sind, weil sie viel zu stark schäumend sind.

Die DE-OS 1 792 359 betrifft ein mehrstufiges Verfahren zum maschinellen Spülen von Geschirr, wobei man ein Einweichbad vorschaltet, das Enzyme enthält. Dieses Einweichbad kann einen pH-Wert von 4-12 aufweisen.

Die DE-OS 1 692 021 offenbart Geschirrspülmittel, die zwingend Alkaliphosphate enthalten.

Die DE-OS 2 060 485 offenbart enzymatische Spülmittel mit einem pH-Wert von 6,5-6,8, die als Handspülmittel oder Klarspülmittel (Glanzspülmittel) eingesetzt werden sollen. Wegen ihres hohen Tensidgehaltes sind sie als maschinelle Geschirrspülmittel nicht geeignet.

Es wurde allgemein angenommen, daß maschinelle Geschirrspülmittel insbesondere zur Entfernung hartnäckiger und angetrockneter Verschmutzungen stark alkalisch sein müssen. Da man aber feststellte, daß stark alkalische Reinigungsmittel auch negative Effekte hinsichtlich Verbrauchersicherheit und Umweltverhalten aufweisen, ist man in neuerer Zeit dazu übergegangen, pH-Wert-reduzierte Geschirrspülmittel einzusetzen, die in der Reinigungsflotte nur noch pH-Werte von ca. 9-11 anstelle von früher 12-12,5 erreichen. Es konnte gezeigt werden, daß pH-Wert-reduzierte Reinigungsmittel durch den Einsatz von Enzymen, die erst durch das Ersetzen des Chlorbleichsystems durch ein Bleichsystem auf Sauerstoffbasis möglich wurden, eine vergleichbar gute Gesamtreinigungsleistung erzielen.

Auch diese Gruppe von Geschirrspülmitteln besitzen noch einige Nachteile. Teilweise bestehen sie noch zu einem großen Teil aus Inhaltsstoffen, die zwar nicht mehr ätzend, aber immerhin noch reizend auf Haut oder Augen wirken. Auch die Bleichwirkung des Sauerstoffsystems bleibt hinter der des Chlorsystems zurück.

Die in DE-OS 38 33 047 beschriebenen sauren Geschirrspülmittel besitzen zwar Vorteile dahingehend, daß z.B. kein Regeneriersalz benutzt werden muß, sie müssen aber im sauren pH-Wert-Bereich eine Einbuße in der Entfernung bestimmter Anschmutzungen in Kauf nehmen. Lediglich durch eine Formulierung mit starken Komplexbildnern wie NTA oder EDTA konnte dieser Nachteil größtenteils kompensiert werden. Aufgrund ihres möglichen Potentials zur Remobilisierung von Schwermetallen aus Schlämmen oder Sedimenten sollten solche Verbindungen aber nach derzeitigem Wissen nicht in größeren Mengen in die Umwelt gelangen.

Es wurde nun gefunden, daß neutrale maschinelle Geschirrspülmittel einer bestimmten Zusammensetzung nicht nur eine bessere Verbrauchersicherheit und ein günstigeres Umweltverhalten bieten, sondern überraschenderweise eine vergleichbare oder sogar bessere Reinigungsleistung als herkömmliche Reiniger erbringen.

Die Erfindung betrifft daher flüssige oder pulverförmige, phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, die ein Buildersystem enthalten, welches in 1,0 %iger wässriger Lösung einen pH-Wert von 5-9, vorzugsweise über 6-8 sicherstellt und die frei sind von NTA und EDTA. Besonders bevorzugt wird ein Buildersystem aus dem Salz einer Hydroxycarbonsäure oder aus dem Gemisch aus einer Hydroxycarbonsäure und dem Salz einer Hydroxycarbonsäure.

Bevorzugter Gegenstand der Erfindung ist ein flüssiges oder pulverförmiges maschinelles Geschirrspülmittel, welches ein Builder- oder Puffersystem aus einem Salz einer Hydroxycarbonsäure oder einem Gemisch aus einer Hydroxycarbonsäure mit dem Salz einer Hydroxycarbonsäure enthält und in 1,0 %iger wässriger Lösung einen pH-Wert von über 6-8, vorzugsweise 6,1-7,5 aufweist. Besonders bevorzugt wird ein pH-Wert von 6,2-6,5.

Das Buildersystem besteht vorzugsweise aus dem Salz einer Hydroxypolycarbonsäure mit 2-4 Carboxylgruppen, das zur pH-Wert-Einstellung mit einer Hydroxypolycarbonsäure oder sauren anorganischen Salzen vermischt werden kann. Als Builderkomponente kann auch ein geeignetes Polymer, z.B. Polyacrylat, verwendet werden. Vorzugsweise wird Natriumcitrat oder ein Gemisch aus Natriumcitrat mit Zitronensäure verwendet. Zur Einstellung des erfindungsgemäß erforderlichen pH-Wertes eignen sich Gemische mit einem überwiegenden Anteil an Natriumcitrat, beispielsweise 10 Teile Trinatriumcitrat-Dihydrat mit 1 Teil Zitronensäure wasserfrei und darüber bis zu Systemen, die ausschließlich aus Trinatriumcitrat bestehen. Besonders bevorzugt wird ein System aus 20-22 Gewichtsteilen Trinatriumcitrat je 1 Teil Zitronensäure.

Das erfindungsgemäße Geschirrspülmittel enthält im allgemeinen 20-98 Gew.% eines derartigen Buildersystems. Flüssige Geschirrspülmittelprodukte enthalten im allgemeinen 20-60 Gew.%, pulverförmige Geschirrspülmittel enthalten naturgemäß einen höheren Anteil, im allgemeinen im Bereich von 50-98 Gew.%.

Der Wasseranteil der flüssigen Geschirrspülmittel kann etwa 40-80 Gew.% betragen.

Die flüssigen Geschirrspülmittel enthalten darüber hinaus 0,2-5,0 Gew.%, bevorzugt 0,5-2 Gew.% eines Verdickers. Als Verdicker eignen sich hochmolekulare organische Polymere mit Molekulargewichten von  $5 \times 10^5$  bis ca.  $5 \times 10^6$ , die aus olefinisch ungesättigten Carbonsäuren aufgebaut sind. Carboxyvinyl Polymere, wie sie z.B. von B. F. Goodrich unter der Produktbezeichnung "Carbopol" auf dem Markt sind, erwiesen sich als gut einsetzbar. Auch anorganische Verbindungen, die bei dieser Produktzusammensetzung verdickende Eigenschaften besitzen, können eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind natürliche oder synthetische Verdicker, die auf verschiedenen aufgebauten Silikatgerüsten basieren. Ihr Einsatz wird in verschiedenen Patenten beschrieben, z.B. in US-Patent 4,933,101 oder EP-A2-0 407 187.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Geschirrspülmittel sind bleichmittelfrei. Pulverförmige Reiniger können ein Bleich- oder Oxidationsmittel auf Sauerstoffbasis enthalten. Als Bleich- oder Oxidationsmittel kommen z.B. in Frage Perborate, Percarbonate, Peroxymonosulfate, Peroxydisulfate oder Peroxycarbonsäure und deren Salze. Bevorzugt sind borfreie Bleichmittel wie z.B. Caroate (Peroxymonosulfate). Eine geringe Menge Bleichmittel kann vorteilhaft sein, um der Bildung eines Sulfidbelages auf Silber vorzubeugen.

Die erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel können auch einen geringen Gehalt von im allgemeinen 0,2-5, vorzugsweise 0,5-2 Gew.% eines nichtionischen Tensids enthalten. Hierzu eignen sich alle für diesen Zweck üblichen nichtionischen Tenside, insbesondere Fettalkoholalkoxylate. Anionische Tenside sollen vorzugsweise nicht verwendet werden.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel ein oder mehrere Enzyme, wie beispielsweise Amylase, Protease, Lipase, Cellulase. Durch die kombinierte Anwendung von Amylase und Protease wurden die besten Reinigungsergebnisse erzielt. Bei den hier beschriebenen pH-Bereichen lassen sich diese Enzyme besonders effektiv einsetzen; so erreicht zum Beispiel die temperaturstabile Amylase Termamyl (Novo) bei pH 7-8 das Optimum ihres Wirkungsspektrums. Die Enzyme kommen in Granulatform oder in Lösung mit handelsüblichen Konzentrationen bzw. Aktivitäten zum Einsatz, wobei der Gehalt an Enzymen bei 0,5-6, vorzugsweise 1-4 Gew.% liegen kann.

Weitere übliche Zusätze sind Farbstoffe und Duftstoffe und gegebenenfalls bei flüssigen Produkten Konservierungsmittel, wozu z.B. Verbindungen auf Isothiazolinon-Basis geeignet sind.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden flüssige Geschirrspülmittel.

Ein besonders bevorzugtes flüssiges Geschirrspülmittel gemäß vorliegender Erfindung besteht im wesentlichen aus

- a) 20-60 Gew.% eines Buildersystems bestehend aus Natriumcitrat und Zitronensäure,
- b) 0,5-2 Gew.% eines nichtionischen Tensids,
- c) 0,5-2 Gew.% eines oder mehrerer Enzyme,
- d) 0,5-2 Gew.% eines Verdickers,
- e) 38-78 Gew.% Wasser.

Die erfindungsgemäßen neutralen Geschirrspülmittel sind wegen ihres neutralen pH-Wertes weder ätzend noch reizend und benötigen deshalb keine besonders gesicherte Verpackung. Ein gutes Spülergebnis kann schon bei einer relativ niedrigen Einsatzmenge von 15-20 g Pulver bzw. 20-50 ml Flüssigreiniger erzielt werden. Alle Inhaltsstoffe sind nach derzeitigem Wissen weder giftig noch anderweitig gesundheitsgefährdend. Die hier beschriebenen Reinigungsmittel stellen deshalb eine umwelt- und verbraucherfreundliche Alternative zu den herkömmlichen Reinigern dar, die sich darüber hinaus durch ein überraschend hohes Reinigungsvermögen auszeichnen.

In den nachstehenden Vergleichsversuchen werden pulverförmige und flüssige Formulierung in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung bei verschiedenen pH-Werten verglichen. Während die Reinigungsleistung bei manchen Anschmutzungen erwartungsgemäß weniger pH-abhängig ist (Margarine), wird bei anderen Anschmutzungen die optimale Reinigungsleistung bei den vorliegenden Formulierungen schon bei einem pH-Wert um ca. 6 erreicht, die auch durch pH-Wert-Steigerung bis 9 nicht mehr steigerungsfähig ist (Eigelb, Hackfleisch). Bei bestimmten Anschmutzungen wird im pH-Wert-Bereich 6-7 bei den hier vorliegenden Zusammensetzungen ein Maximum durchlaufen (Tee), so daß in dem erfindungsgemäßen pH-Wert-Bereich in der Gesamtreinigungsleistung ein Optimum festzustellen ist.

#### Prüfmethode

Die Anschmutzungsarten wurden nach DIN 44990 zubereitet und aufgetragen.

Die Trocknungszeiten der DIN 44990 wurden eingehalten.

Die Auswertung erfolgte in Anlehnung an die DIN 44990 nach einem internen Auswertungsverfahren, wobei die Note 5 für absolut sauberes Geschirr nach der Reinigung vergeben wird, die Note 0 wird vergeben, wenn kein Schmutz entfernt wird.

Um die Reinigungsbedingungen zu erschweren und damit die Leistungsfähigkeit der erfindungsgemäßen Rezepturen unter harten Bedingungen zu prüfen, wurde mit Leitungswasser von ca. 20 °d gespült, welches in der Maschine nicht enthärtet wurde.

Die Reinigermenge betrug 20 g beim Pulverreiniger. Beim Flüssigreiniger wurden 40 ml (entspricht ca. 50 g) dosiert.

Unter diesen erschweren Prüfbedingungen wurden die in den folgenden Tabellen aufgeführten Reinigungsergebnisse erzielt. Es wurde eine BOSCH-Spülmaschine Typ S 511 eingesetzt, wobei das Normalprogramm 65 °C benutzt wurde.

**NEUTRALREINIGER FLÜSSIG**      **Reinigungsleistung in Abhängigkeit vom pH-Wert ( 1%lg ) , bei 20°dH**

Rohstoffe	pH 4,5	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9
Tri-Na-zitrat x 2H <sub>2</sub> O	18,00	28,00	35,00	37,90	38,00	38,00
Zitronensäure wfr.	20,00	10,25	3,00	0,10		
Na-carbonat					0,80	1,50
H <sub>2</sub> O	57,25	57,00	57,25	57,25	56,65	55,95
Kathon CG (a)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Durazym 16,0 L EX (b)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Termamyl 300 L DX (c)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Carbopol 615 (d)	1,20	1,20	1,20	1,20	1,00	1,00
Synperonic RA 30 (e)	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
<b>Reinigungsleistung</b>						
Eigelb	1,0	1,7	5,0	5,0	4,9	4,9
Spinal	2,3	2,7	4,0	4,3	4,5	4,5
Hackfleisch	1,0	2,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Haferflocken	1,5	4,1	4,5	4,6	4,6	4,7
Tee	2,0	4,1	4,2	3,5	2,8	2,9
Margarine	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Milch	1,0	2,0	3,1	3,3	3,1	3,0
Gesamt	2,3	3,5	4,5	4,4	4,3	4,3
Haferflocken in %	34,2	88,5	94,4	95,7	94,4	96,3

NEUTRALREINIGER PULVER	Reinigungsleistung in Abhängigkeit vom pH-Wert (0,4%lg) bei 20°dH
------------------------	---

Rohstoffe	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9
Tri-Na-zitrat x 2H <sub>2</sub> O	52,00	68,00	86,20	94,80	95,75	95,50
Zitronensäure wfr.	44,00	28,00	9,80	1,20		
Na-carbonat	2,00	2,00	2,00	2,00	0,25	0,50
Kaliumperoxomonosulfat	0,75	0,75	0,75	0,75	2,00	2,00
Savinase 4,0 T Novo (E)	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Termamyl 60 T Novo (C)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,75	0,75
Synperonic RA 30 (e)					0,50	0,50
Reinigungsleistung						
Eigelb	1,3	1,2	5,0	5,0	5,0	5,0
Spinat	2,1	2,7	3,8	4,4	4,5	5,0
Hackfleisch	1,0	1,1	4,4	5,0	5,0	5,0
Haferflocken	4,0	4,3	4,4	4,5	4,5	4,4
Tee	2,0	3,5	4,1	3,6	3,1	3,0
Margarine	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Milch	1,0	1,4	2,6	2,5	2,7	3,0
Gesamt	2,8	3,2	4,4	4,4	4,3	4,3
Haferflocken in %	87,5	93,3	93,8	94,8	94,8	93,5

Formulierungsbeispiele Pulverreiniger		
Beispiel Nr.	1	2
Trinatriumcitrat Dihydrat	84,7	87,8
Citronensäure wasserfrei	9,8	--
Weinsäure	--	6,2
Kaliummonopersulfat	2,0	2,0
Termamyl 60T (c)	1,0	1,0
Savinase 4.0T (f)	2,0	2,5
Synperonic RA 30 (e)	0,5	0,5
pH-Wert (1 %ig)	6,1	6,2

Formulierungsbeispiele Flüssigreiniger		
Beispiel	1	2
Trinatriumcitrat Dihydrat	35,0	32,8
Citronensäure wasserfrei	3,0	1,5
Durazym 16,0 L Ex (b)	1,0	0,5
Termamyl 300 L DX (c)	0,5	0,5
Carbopol 615 (d)	1,2	1,4
Synperonic RA 30 (e)	2,0	1,5
Wasser	57,3	61,8
pH-Wert (1 %ig)	6,2	6,4

(a) Kathon	Konservierungsmittel
(b) Durazym	Protease
(c) Termamyl	Amylase
(d) Carbopol	Polyacrylat
(e) Synperonic	nichtionisches Tensid (Fettalkoholalkoxylat)
(f) Savinase	Protease

## Patentansprüche

1. Flüssiges oder pulverförmiges phosphatfreies maschinelles Geschirrspülmittel enthaltend ein Buildersystem, dadurch gekennzeichnet, daß es in 1,0 %iger wässriger Lösung einen pH-Wert von 5-9, vorzugsweise über 6 bis 8 aufweist und frei ist von NTA und EDTA.
2. Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Buildersystem aus
  - a) dem Salz einer Hydroxycarbonsäure, oder
  - b) dem Gemisch aus einer Hydroxycarbonsäure und dem Salz einer Hydroxycarbonsäure, oder
  - c) dem Gemisch aus einer Hydroxycarbonsäure und dem Salz einer Hydroxycarbonsäure und einem Polymer
 besteht.
3. Geschirrspülmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert von über 6 bis 8, vorzugsweise 6,1 bis 7,5 aufweist, frei ist von NTA und EDTA und ein Buildersystem aus dem Salz einer Hydroxycarbonsäure oder dem Gemisch aus einer Hydroxycarbonsäure und deren Salz enthält.
4. Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Buildersystem Natriumcitrat oder ein Gemisch aus Zitronensäure und Natriumcitrat enthält.

## EP 0 530 635 A2

5. Geschirrspülmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es 20-98 Gew.% Natriumcitrat oder des Gemisches aus Zitronensäure und Natriumcitrat enthält.
- 5 6. Flüssiges Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß es 20-60 Gew.% des Buildersystems enthält.
7. Flüssiges Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,2-5, vorzugsweise 0,5-2 Gew.% eines Verdickers enthält.
- 10 8. Pulverförmiges Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß es 1-20 Gew.% eines Bleich- oder Oxidationsmittels enthält.
9. Pulverförmiges Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1-5 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 50-98 Gew.% des Buildersystems enthält.
- 15 10. Geschirrspülmittel nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,2-5, vorzugsweise 0,5-2 Gew.% eines nichtionischen Tensids enthält.
- 20 11. Geschirrspülmittel nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein Enzym enthält.
12. Geschirrspülmittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Amylase und eine Protease enthält.
- 25 13. Flüssiges Geschirrspülmittel nach Anspruch 1 bestehend im wesentlichen aus
- a) 20-60 Gew.% eines Buildersystems bestehend aus Natriumcitrat und Zitronensäure
  - b) 0,5-2 Gew.% eines nichtionischen Tensids
  - c) 0,5-2 Gew.% eines oder mehrerer Enzyme
  - d) 0,5-2 Gew.% eines Verdickers
  - 30 e) 38-78 Gew.% Wasser.
14. Verwendung eines flüssigen oder pulverförmigen, phosphatfreien, ein Buildersystem enthaltenden Spülmittels, das in 1,0 %iger wässriger Lösung einen pH-Wert von über 6 bis 8 aufweist und frei ist von NTA und EDTA zum maschinellen Spülen von Geschirr.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55



(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 530 635 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92114418.4**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C11D 3/20, C11D 3/386,  
C11D 3/37**

(22) Anmeldetag: **24.08.92**

(30) Priorität: **29.08.91 DE 4128767**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.03.93 Patentblatt 93/10**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: **04.08.93 Patentblatt 93/31**

(71) Anmelder: **Joh. A. Benckiser GmbH  
Benckiserplatz 1  
W-6700 Ludwigshafen/Rh. 1(DE)**

(72) Erfinder: **Golz, Klaus  
Schwingstrasse 28  
W-6800 Mannheim 24(DE)  
Erfinder: Hertling, Ludwig  
Haydnstrasse 4  
W-6843 Biblis(DE)  
Erfinder: Magg, Harald, Dr.  
Stahlbühlring 53  
W-6802 Ladenburg(DE)  
Erfinder: Wäschenbach, Guido, Dr.  
Lüderitzstrasse 35  
W-6800 Mannheim 81(DE)**

(74) Vertreter: **Lederer, Franz, Dr. et al  
Lederer, Keller & Riederer, Patentanwälte,  
Lucile-Grahn-Strasse 22  
W-8000 München 80 (DE)**

(54) **Neutrales maschinelles Geschirrspülmittel.**

(57) Die Erfindung betrifft flüssige oder pulverförmige phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel, die ein Buildersystem enthalten, frei sind von NTA und EDTA und in 1,0 %iger wässriger Lösung einen pH-Wert von 5-9 aufweisen. Das Buildersystem kann aus

- a) dem Salz einer Hydroxycarbonsäure, oder
  - b) dem Gemisch aus einer Hydroxycarbonsäure und dem Salz einer Hydroxycarbonsäure, oder
  - c) dem Gemisch aus einer Hydroxycarbonsäure und dem Salz einer Hydroxycarbonsäure und einem Polymer
- bestehen.

EP 0 530 635 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 4418

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 368 341 (KAO CORP) * Seite 6, Zeile 21 - Zeile 57; Ansprüche 1-10 *	1,2,4-12	C11D3/20 C11D3/386 C11D3/37
Y	FR-A-2 016 272 (HENKEL & CIE GMBH) * Seite 3; Beispiel 1 *	1-5	
D	& DE-A-1 792 359		
Y	FR-A-2 184 726 (CONTINENTAL OIL COMPANY) * Seite 4, Zeile 4 - Zeile 35 * * Seite 6, Zeile 3 - Zeile 6 * * Ansprüche *	1-5	
A	FR-A-2 130 382 (PROCTER & GAMBLE CO.) * Seite 4, Zeile 29 - Zeile 40 * * Seite 6, Zeile 7 - Zeile 35; Ansprüche *	1-10	
A,D	DE-C-3 532 586 (ALMACA BIOPRODUKTE HERSTELLUNGS GMBH) * Ansprüche; Beispiel 1 *	1-7,10	
A	DE-A-2 230 453 (JOH. A. BENCKISER GMBH) * Anspruch 1 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchesort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 05 MAI 1993	Prüfer PELLI-WABLAT B.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 150 (01.82 (P040))